统计物理学基础

统计物理学基础

朱文浩　顾毓沁 编

清华大学出版社

内 容 简 介

本书为读者提供了统计物理学初级教材。在此前提下，注意了学科体系的严密性及物理概念的明确性。全书共十二章。第一、二章介绍了必要的分析力学、量子力学和概率论的基本概念；第三、四、五章叙述了系综理论的主要内容；第六、七、八、九章是理论的进一步阐述及其在物理、化学、热工等领域的应用；第十章是涨落理论；第十一、十二章初步介绍了非平衡态理论。全书共列有习题二百余道，並附有答案。

本书可供高等院校的热物理、工程物理、物理化学或其他有关专业作试用教材，也可供高等院校教师及科技工作者参考。

统 计 物 理 学 基 础

朱文浩　顾毓沁 编

☆

清华大学出版社出版

北京　清华园

清华大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行　各地新华书店经售

☆

开本：850×1168 1/32　印张：17 3/4　字数：460 千字

1983 年 5 月第一版　1983 年 5 月第一次印刷

印数：1～35,000

统一书号：15235·65 定价：2.35 元

编写说明

本书是为热物理专业及有较高热理论基础要求的热工类专业大学生而编写的教材。在编写过程中也考虑到其他专业的需要。因此，本书可供工程力学、工程物理、物理化学的高年级大学生或低年级研究生作教材用；也可供师范院校、工科大学中从事热工理论教学的教师以及从事有关科研工作的人员作参考。

我们给自己提出的任务是：使普通工科大学生能够对统计物理的理论基础及初步应用有一个清晰、比较完整的概念，为进一步在各个领域中应用统计物理理论或继续深入提高这方面的知识打下扎实的基础。

本书的内容大致可分为四部分：

1. 预备性基础知识

在第一章及第二章中比较详细地介绍了必要的力学知识（包括经典力学及初步的量子论知识）及概率论的有关概念。这样，对于缺乏理论物理知识的读者，就可以在阅读了这两章后，顺利地学习全书的内容；而对于已比较熟悉这些内容的读者，则可把这两章当作一种复习，也不无裨益。

2. 平衡态统计的基本理论（第三、四、五章）

这部分是本书的理论基础，是最关键性的部分，这部分的核心问题是系统地讲述了系综理论。

第三章中讨论了体系的统计术语的描述，引入了统计力学中一些最基本概念及基本假设。

在第四章中，从统计力学基本假设出发，将体系微观状态的描述和热力学宏观量联系起来，并导出了热力学基本定律，特别是从

统计力学角度研究了熵和绝对温度。

在前两章的基础上，于第五章中研究了统计力学中最重要的几种统计系综的几率分布，特别是正则分布。到本章结束，事实上已具备了处理一些实际问题的能力。

3． 理论的应用（第六、七、八、九章）

在这一部分中将统计力学的基本理论应用于简单、然而是重要的实际问题中去。

第六章及第七章分别讨论单组元经典理想气体和理想弗米气、玻色气的性质。

第八章重点讨论了晶体及非稠密气体的性质。

在第九章中，则在研究体系热力学平衡普遍条件的基础上，讨论混合理想气体（包括有化学反应时）及复相体系的性质。

4． 涨落及非平衡态统计理论（第十、十一、十二章）

在这一部分中简略地讲述了统计物理另外两个组成部分——涨落理论和非平衡态统计理论——的内容。

对于涨落理论只是在第十章中作了简单的介绍。

第十一章以最简单的分子碰撞平均自由程为出发点，叙述了非平衡态的初级理论，初步揭示了非平衡态的基本物理特征。

第十二章是非平衡态的统计理论。在分析分子运动和相互作用的基础上，研究体系处于非平衡态时的性质。其中概述了分布函数、玻尔兹曼积分微分方程、H定理、输运方程等，并在一些特定条件下举例求得了输运问题的解。

考虑到这是一本教材，在编写过程中注意做到便于学生自学。只要求读者具备有普通工科大学的高等数学及普通物理的知识，并学过热力学，就能够学习本课程。在书中对于一些初次涉及的概念或难点，对于必要的、但可能不熟悉的一些预备性知识，都作了比较仔细的叙述。因此，它是一本不需要高深的理论及数学准备、便于自学的初级教材。

本书的另一个特点是：在保持作为统计物理初级教材的前提下，特别注意学科体系的严密性及物理概念的明确性。本书应用系综理论，以统一的方法来论述所有统计物理学中涉及的问题。这是讲述统计力学最合乎逻辑的方法。这种方法具有严密的逻辑结构，不仅以较紧凑的方式向初学者介绍统计物理这门学科，而且还为进一步深入学习统计物理的理论打下基础。多次的教学实践证明，对于这种讲述的系统，初学者不仅能够顺利接受，而且效果良好。

本书的第三个特点是：在各章中都附有相当数量的习题，并在书末列出答案。在选择习题时都力求能配合各章的内容，在深度上适当；在题目的类型上既有理论的演算题，也有涉及物理、化学等领域的、具有实用背景的题目。虽然不能期望每个学生都做全部习题，但在有指导下选做一定数量的题目是完全必要的。这不仅对于理解各章的内容是十分需要的，而且对于培养学生思考和分析问题的能力以及初步了解理论知识的应用都是十分重要的。

考虑到读者的对象不同及教学时数的限制，有些章节加了星号，它们具有相对独立性，可在教学时供选用。

本书第一至第十章由朱文浩编写，第十一、十二章由顾毓沁编写。由于编写者水平所限，书中的缺点和错误在所难免，请读者批评指正。

编　者

1981 年 10 月于清华大学

目　　录

第一章　统计物理的力学基础

统计物理建立在力学运动规律基础之上，因此，在学习统计物理本身内容之前，有必要了解经典力学及量子力学的一些基本知识。本章只对在阅读本书时必要的一些基本概念及结论作概略地介绍。

§1.　拉格朗日方程

统计物理研究由大量粒子所组成的体系的宏观性质，根据牛顿(Newton)定律，可以对每个这样的粒子写出运动方程。如果把粒子看作质点，用符号 x_i，y_i，z_i 表示质量为 m_i 的第 i 个质点的三个笛卡儿坐标，则对于 N 个质点的牛顿运动方程为

$$\left.\begin{aligned} m_i\ddot{x}_i &= F_{i,x} \\ m_i\ddot{y}_i &= F_{i,y} \\ m_i\ddot{z}_i &= F_{i,z} \end{aligned}\right\} \quad i=1,2,3,\cdots,N \qquad (1\text{—}1)$$

其中 $F_{i,x}$，$F_{i,y}$，$F_{i,z}$ 分别是作用在第 i 个质点上的合力 $\mathbf{F}_i$ 在 x，y，z 方向上的分力，符号上的点号代表对时间取导数，即

$$\ddot{x}_i = \frac{d^2x_i}{dt^2}$$

类似地，　$\ddot{y}_i = \dfrac{d^2y_i}{dt^2}$；　$\ddot{z}_i = \dfrac{d^2z_i}{dt^2}$.

体系中质点的位置和速度若受有几何学或运动学的限制，则称

这种限制为约束。对不受约束的质点系，即自由质点系，则方组（1—1）中的坐标都是独立的，而对于非自由质点体系则还要考虑约束条件，例如，对于由刚性杆连结的两个质点的运动（在认为原子振动很小时，双原子分子绕质心的转动，可认为是刚性杆连结的两个质点绕质心的转动），这两个质点在运动时其坐标不是任意的，必须保持质点间的距离不变，即

$$(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2=l^2 \tag{1—2}$$

式中 l 为刚性杆长度。这种约束称为几何约束。这时，在方程组（1—1）的 $F_{i,x}$，$F_{i,y}$，$F_{i,z}$ 中应包含约束的反作用力，即约束反力。应该说明，在本书所讨论的问题中，只限于没有约束或只有稳定的、理想的、几何约束的体系。这是以后所有讨论中不再加以说明的前提。

对于一个没有约束的质点，在运动时其空间位置由三个独立变量决定，例如 x，y，z 或 r，θ，φ。我们称这个质点具有三个自由度。对于一个体系，决定该体系的空间位置的独立参数的数目称为该体系的自由度，以 f 表示之，例如，对于上述的刚性杆连结的两质点的体系，其自由度 $f=2\times3-1=5$。因此，质点系的自由度为 $3\times N-r$，其中 N 是质点数，r 是约束条件数。

在讨论质点系的运动时，其空间位置可以用笛卡儿坐标表示，但是有时采用别的坐标更方便，例如，当讨论质点围绕某个中心作运动时，显然用球极坐标较方便。在一个力学体系中各粒子沿着实际轨道的运动，这是一个客观的事实，至于如何描述这个事实，如何去确定各粒子在运动过程中的空间位置，是可以用不同方法的，取决于人们根据具体不同情况采用合适的坐标。为了讨论问题的方便，用 q_1，q_2，q_3，……，q_j……q_f 来代表决定一个体系空间位置的独立参数，称为广义坐标，f 等于体系的自由度数。正如在三维空间中常用矢量 $\mathbf{r}$ 代表空间位置一样，在这里也可用矢量 $\mathbf{q}$ 代表

$\{q_1, q_2, q_3 \cdots q_f\}$ 的集合，即代表体系的空间位置，这时，$\mathbf{q}$ 即为 f 维空间中的一个矢量。在这种情况下 $\mathbf{q}$ 具体代表什么就和所选取的具体坐标有关，例如，对 N 个自由质点，当选取笛卡儿坐标时 $\mathbf{q}$ 就代表了 x_i，y_i，$z_i(i=1,2,3,\cdots N)$ 的集合；而在球极坐标中 $\mathbf{q}$ 就代表，r_i，θ_i，φ_i（$i=1,2,3,\cdots N$）。应该指出，坐标 q_j 可以属于组成体系的某质点的，也可以根本不是属于体系中某一特定的质点的，而只要 f 个互相独立的坐标能完全确定体系的空间位置。例如，对于两个质点的运动，因为有六个自由度，所以可以选 x_1，y_1，z_1，x_2，y_2，z_2 为坐标，其中 x_1, y_1, z_1 是属于第一个质点的；x_2, y_2, z_2 是属于第二个质点的。但是，通常为了应用方便，宁肯选用六个新坐标：质心的笛卡儿坐标和一个质点对于另一个质点作相对运动时的坐标。因此，只要能描写体系的空间位置，至于用什么坐标是有很大的选择余地的。有了广义坐标后，对于一个体系的空间位置就由 $\mathbf{q}$ 所确定，在一般性讨论时不用问这个 $\mathbf{q}$ 具体代表什么，这对于作普遍性的分析讨论显然是方便的。然而，当引入 $\mathbf{q}$ 以后，又如何写出质点系的运动方程呢？牛顿运动方程的表达形式永远是和坐标的选择有关，因此，要研究写出不随坐标的选择而改变形式的运动方程式。为了不将注意力引导到公式的推导上，因而以下只是在不作严格的证明情况下，从特殊体系得到这种运动方程式。

考察一个体系，它满足：

1. 质点所受的主动力为有势力，也称保守力，或者说所受的力以下式表示：

$$\left.\begin{aligned} F_{i,x} &= -\frac{\partial U}{\partial x_i} \\ F_{i,y} &= -\frac{\partial U}{\partial y_i} \\ F_{i,z} &= -\frac{\partial U}{\partial z_i} \end{aligned}\right\} i=1,2,3,\cdots N \tag{1—3}$$

式中 U 为势能函数；

2. 势能仅和质点的坐标有关，而和质点的速度无关，且不显含时间，即

$$U=U(x_1,y_1,z_1,\cdots\cdots x_N,y_N,z_N)$$

满足以上条件的力学体系称为保守体系。对于保守体系，它在运动中的总能量 E 守恒，E 的定义为：

$$E\equiv T+U \tag{1—4}$$

式中 T 为体系的动能，U 为体系的势能。T 的定义为：

$$T=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}m_i(\dot{x}_i^2+\dot{y}_i^2+\dot{z}_i^2) \tag{1—5}$$

利用了式（1—3）及式（1—5）后，可将自由质点体系的运动方程组写成

$$\left.\begin{aligned}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial\dot{x}_i}\right)+\frac{\partial U}{\partial x_i}=0\\ \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial\dot{y}_i}\right)+\frac{\partial U}{\partial y_i}=0\\ \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial\dot{z}_i}\right)+\frac{\partial U}{\partial z_i}=0\end{aligned}\right\}\quad i=1,2,3,\cdots N \tag{1—6}$$

若令 $L=T-U$， (1—7)

代入式（1—6）可得

$$\left.\begin{aligned}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial\dot{x}_i}\right)-\frac{\partial L}{\partial x_i}=0\\ \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial\dot{y}_i}\right)-\frac{\partial L}{\partial y_i}=0\\ \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial\dot{z}_i}\right)-\frac{\partial L}{\partial z_i}=0\end{aligned}\right\}\quad i=1,2,3,\cdots N \tag{1—8}$$

可以证明，对于这个体系如果采用广义坐标，则式（1—8）在形式上还保持不变，即

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j}\right)-\frac{\partial L}{\partial q_j}=0, \quad j=1,2,3,\cdots f \qquad (1—9)$$

上式称为拉格朗日（Lagrange）方程，L 称为拉格朗日函数，式中 $\dot{q}_j$ 称为广义速度，

$$\dot{q}_j=\frac{dq_j}{dt}, \quad j=1,2,3,\cdots\cdots f。$$

对式（1—9）作些说明：

（1）以上是在保守体系的条件下导出拉格朗日方程式的，但是要指出：式（1—9）所表示的拉格朗日方程，对带电质点在电磁场中的运动也适用。这时，虽然质点所受的力不仅与位置有关而且还和质点的运动速度有关，然而，拉格朗日方程在形式上不变，只不过拉格朗日函数 L 在在保守体系时为 $T(\mathbf{q},\dot{\mathbf{q}})-U(\mathbf{q})$，而在这时

$$L(\mathbf{q},\dot{\mathbf{q}})=T(\mathbf{q},\dot{\mathbf{q}})-V(\mathbf{q},\dot{\mathbf{q}})^{(1)}$$

（2）以上是对于自由质点体系导出拉格朗日方程组的，但是，可以证明，式（1—9）也完全适用于具有理想几何约束的非自由质点体系。对于自由质点体系，方程的数目为 $f=3N$；而对于具有理想几何约束的非自由质点体系，方程的数目为 $f=3N-r$，r 为约束条件数。

在拉格朗日方程组中不包含约束反力，且方程的数目也较有约束时的牛顿运动方程为少，这是拉格朗日方程的一个主要优点。此

---

(1) 带电质点在电磁场中运动时，$L=T-V$，V 称为广义势，$V=e\varphi-\frac{e}{c}(\mathbf{v}\cdot\mathbf{A})$，$T=\frac{1}{2}mv^2$，其中 m 为质点的质量，$\mathbf{v}$ 为质点的运动速度，e 是电荷量，c 是光速，φ 与 $\mathbf{A}$ 为与电场强度 $\mathbf{E}$ 及磁感强度 $\mathbf{B}$ 有联系的量，$\mathbf{B}=\mathrm{rot}\mathbf{A}$，$\mathbf{E}=-\mathrm{grad}\varphi-\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$。

外，不论在任何坐标系统中拉格朗日方程的形式不变，这有利于对体系的运动作普遍性的讨论。在自由质点体系的情况下，拉格朗日方程乃是任何坐标系统中运动方程的完整而紧凑的写法。

（3）对于保守体系，

$$L(\mathbf{q},\dot{\mathbf{q}})=T(\mathbf{q},\dot{\mathbf{q}})-U(\mathbf{q})$$

动能 T 的定义为

$$T=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}m_i(\dot{x}_i{}^2+\dot{y}_i{}^2+\dot{z}_i{}^2) \qquad (1\text{—}10)$$

可以证明，在稳定约束的条件下，动能 T 可表示为：

$$T=\sum_{j,k=1}^{f}a_{jk}\dot{q}_j\dot{q}_k \qquad (1\text{—}11)$$

$$a_{jk}=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}m_i\left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j}\frac{\partial x_i}{\partial q_k}+\frac{\partial y_i}{\partial q_j}\frac{\partial y_i}{\partial q_k}+\frac{\partial z_i}{\partial q_j}\frac{\partial z_i}{\partial q_k}\right) \qquad (1\text{—}12)$$

所以，在稳定约束条件下动能是广义速度的二次齐次函数。

（4）可以用下式定义广义动量：

$$p_j\equiv\frac{\partial L}{\partial\dot{q}_j},\qquad j=1,2,3,\cdots f \qquad (1\text{—}13)$$

p_j 称为和广义坐标 q_j 相共轭的广义动量。于是，拉格朗日方程可写成

$$\frac{\partial L}{\partial q_j}=\dot{p}_j,\qquad j=1,2,3,\cdots f \qquad (1\text{—}14)$$

在保守体系中，广义动量可表示为

$$p_j=\frac{\partial T}{\partial\dot{q}_j},\quad j=1,2,3,\cdots f \qquad (1\text{—}15)$$